

TI-W TARGET MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP6010126 (A)

Publication date: 1994-01-18

Inventor(s): HIRAKI AKITOSHI; MASUDA KAORU

Applicant(s): HITACHI METALS LTD

Classification:

- international: *B22F3/24; C22C1/04; C22C27/04; C23C10/28; C23C14/34; B22F3/24; C22C1/04; C22C27/00; C23C10/00; C23C14/34; (IPC-1-7): C23C14/34; B22F3/24; C22C1/04; C22C27/04; C23C10/28*

- European:

Application number: JP19920191591 19920625

Priority number(s): JP19920191591 19920625

Abstract of JP 6010126 (A)

PURPOSE:To provide a Ti-W target material small in the generation of particles at the time of sputtering and to provide its manufacturing method. **CONSTITUTION:**This Ti-W target material is substantially consisting of a Ti phase and a Ti-W alloy phase, and in which, preferably, the average grain size is regulated to $\leq 30\mu\text{m}$ and the area ratio of the Ti phase to $\leq 10\%$. Furthermore, this manufacturing method is characterized by subjecting W powder and Ti powder to compressing and sintering into a sintered compact, subjecting the obtd. sintered compact to heating treatment and allowing the W phase to disappear. Moreover, preferably, the Ti powder is constituted of hydrogenated Ti powder and is used by being subjected to mixing pulverizing treatment with the W powder as well as the heating treatment is carried out at 1500 to 1700 deg.C.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

特開平6-10126

(43) 公開日 平成6年(1994)1月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34		9046-4K		
B 2 2 F 3/24	C			
	K			
	M			
C 2 2 C 1/04	D			

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-191591	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)6月25日	(72) 発明者	平木 明敏 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金 属株式会社安来工場内
		(72) 発明者	増田 薫 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金 属株式会社安来工場内
		(74) 代理人	弁理士 大場 充

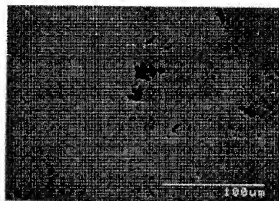
(54) 【発明の名称】 Ti-Wターゲット材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 スパッタリングした時にパーティクルの発生が少ないTi-Wターゲット材およびその製造方法を提供する。

【構成】 実質的にTi相とTi-W合金相よりなることを特徴とするTi-Wターゲット材である。ここで平均結晶粒径は30μm以下、Ti相の面積率は10%以下であることが好ましい。また、製造方法はW粉末とTi粉末とを加圧焼結して焼結体とし、得られた焼結体を加熱処理してW相を消失させることを特徴とする。ここで、Ti粉末は水素化したTi粉末とし、W粉末と混合粉末処理して用いることが好ましく、また、加熱処理は1500~1700℃が好ましい。

図面代用写真



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にTi相とTi-W合金相よりなることを特徴とするTi-Wターゲット材。

【請求項2】 実質的にTi相とTi-W合金相よりなり、平均結晶粒径30 μm 以下であることを特徴とするTi-Wターゲット材。

【請求項3】 Ti相のTi-Wターゲット材断面に占める面積率が10%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のTi-Wターゲット材。

【請求項4】 W粉末とTi粉末とを混合した後、加圧焼結して焼結体とし、得られた焼結体を加熱処理して、W相を消失させ、実質的にTi相とTi-W合金相よりなる組織とすることを特徴とするTi-Wターゲット材の製造方法。

【請求項5】 W粉末と水素化したTi粉末とを混合粉砕処理し、次いで脱水素処理した後、あるいは脱水素処理をしながら加圧焼結して焼結体とし、得られた焼結体を加熱処理して、W相を消失させ、Ti相とTi-W合金相よりなる組織とすることを特徴とするTi-Wターゲット材の製造方法。

【請求項6】 加熱処理は1500-1700°Cで行うことを特徴とする請求項4ないし5に記載のTi-Wターゲット材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体デバイスに使用されるバリアメタル層の形成等に用いられるTi-Wターゲット材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のLSIの高集積化に伴い、Al配線のマイグレーション対策としてバリアメタル層が必要になってきた。バリアメタル層としては、Ti-W薄膜(代表的にはTi:10W:10、残部Wの組成を有する。)が多く使用され、その形成法としてはターゲットをスパッタリングする方法が採用されている。この薄膜用Ti-Wターゲット材は、一般にW粉末とTi粉末とを混合し、ホットプレスすることにより製造されている。しかしながら、従来のTi-Wターゲット材の原料となるTi粉末はもとも酸素含有量が大きく、またTi粉末をより細かく粉砕する時の酸素ピックアップにも起因して、酸素含有量の多いターゲットしか得られていなかった。

【0003】このような酸素含有量の多いターゲットでは、スパッタリング中の酸素の放離により、ターゲットの割れ、生成薄膜の酸化、薄膜品質のばらつき等が生じ好ましくない。最近、このようなTi-Wターゲットの酸素含有量を減らす方法として、米国特許4,838,935号公報および特開昭63-303017号公報等にTi粉末の代わりに水素化したTi粉末を用いる方法が開示された。この水素化したTi粉末の使用は、それ自体酸化防止に有効であるとともに、Ti粉末に比べ破砕性が良好であるため、粉砕時の酸素ピックアップ量を減らすことができるものであ

2

る。このようにして、Ti粉末として水素化したTi粉末を使用することにより、900ppm以下という低酸素濃度のTi-Wターゲットが得られるようになった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、最近の半導体製品の電極パターンの高密度・細線化に伴い、前述の低酸素濃度のTi-Wターゲットを用いてスパッタリングしても、スパッタリングにより成膜した薄膜に巨大粒子、いわゆるパーティクルが付着し、電極配線を断線させるという新たな問題が生じてきた。このパーティクルの発生はTi-Wターゲットの酸素含有量を減らすだけでは解決できないものであった。

【0005】本発明者はパーティクルの発生とターゲットの組織について詳しく検討したところ、Ti-Wターゲットを構成するTiとWでは、Tiの方がスパッタリングされやすいため、TiとWが混在した組織では、スパッタリングが進行するにつれて、ターゲット表面に凹凸が発生し、この凹凸に起因してスパッタリング中に異常放電が発生することを確認した。そしてこの異常放電による衝撃力によりターゲットから破片が飛散し、これがパーティクルの発生の一因であることをつきとめた。本発明は、パーティクルの発生を抑制するTi-Wターゲット材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、異常放電によるターゲット破片の飛散の少ないターゲット材として、ターゲット組織を構成する相のスパッタリング速度の差を縮めるための、一つの手段として、Ti-W合金相を設けることが有効であることを見だし本発明に到達した。すなわち本発明は、実質的にTi相とTi-W合金相よりなることを特徴とするTi-Wターゲット材である。

【0007】本発明のターゲット材はTi相とTi-W合金相で構成されるため、加圧焼結しただけのTi相とW相で構成するターゲットに比べて、各相間のスパッタリング速度の差が少なくなり、結果としてパーティクルの発生を少なくできるものである。本発明においてTi相はできるだけ少ない方がよいが、Ti相がターゲットの断面に占める面積率が10%以下であれば特に均一な薄膜を得ることができる。好ましくは結晶組織の個々の結晶粒を有する結晶方位のために、結晶粒毎にスパッタリング速度に差を生じターゲット表面に凹凸が発生するため、結晶粒径はできるだけ小さい方が結晶方位の影響を小さくできる。好ましくは結晶粒径は30 μm 以下である。

【0008】また本発明の製造方法は、W粉末とTi粉末とを混合した後、加圧焼結して焼結体とし、得られた焼結体を加熱処理して、W相を消失させ、実質的にTi相とTi-W合金相よりなる組織とすることを特徴とするTi-Wターゲット材の製造方法である。本発明においては、焼結体を加熱処理することが大きな特徴の一つであり、こ

3

の処理により実質的にTi相とTi-W合金相からなる組織が得られるのである。本発明の製造方法において、Ti粉末に変え水素化したTi粉末とし、W粉末と混合粉砕処理すれば、ターゲット中の酸素の含有量を低減でき好ましい。すなわちもう一つの本発明の製造方法はW粉末と水素化したTi粉末とを混合粉砕処理し、次いで脱水素処理をした後、あるいは脱水素処理をしながら加工焼結して焼結体とし、得られた焼結体を加熱処理して、W相を消失させ、Ti相とTi-W合金相よりなる組織とすることを特徴とするTi-Wターゲット材の製造方法である。

【0009】また、上記加熱処理は1500-1700℃で行うことが好ましい。焼結体を加熱処理してTi-W合金相を形成する場合、加熱処理温度は高いほど、相互拡散が進行しやすいので1500℃以上とするが、加熱処理温度が高いと、ターゲット組織中の結晶粒径を粗大化してしまい逆にパーティクルを増加する危険があるので上限の温度は1700℃とする。上記混合粉砕処理には、ボールミル、アトラクタ等の粉砕混合を行なう装置が使用できる。本発明でいう粉砕混合とは粉砕と混合を別々に行なっても粉砕と混合を同時に行なってもよく、Ti粉末とW粉末が微細粉末の状態でよく混合されておればよい。この粉砕混合処理により、水素化したTi粉末およびW粉末は平均粒径5μm未満まで微粉化するのが好ましい。この状態でTi粉末は最大粒径が20μm程度、平均粒径が5μm程度とする。これに対してW粉末は、最大粒径が7μm程度、平均粒径が4μm程度とする。したがって、Ti粒径はW粒径より相対的に大きくしてあり、これが加熱処理により、Wが拡散消失し、実質的にTi相とTi-W合金相のみになる理由の一つである。また、このように微粉化するのには、反応界面積を増やし加熱処理した場合に結晶粒を成長させないためである。また、原料となるTi、水素化したTiおよびWの粉末はできるだけ酸素、放射性元素等の不純物濃度は低い方がよい。酸素濃度は薄膜の電気的性質を劣化させ、また放射性元素の混入は半導体装置の誤動作、破損につながる危険がある。

【0010】

【実施例】

(実施例1)水素化した高純度Ti粉末(純度99.99%以上、平均粒径20μm以下水素化Tiと称する)を500メッシュ(25μm)のふるいで分級したものと、高純度W粉末(純度99.99%以上、平均粒径5μm)とを水素化Ti10.36wt%になるように配合し、W張りのボットとW製ボールを使用した専用ボールミル内に投入した後、ボット内を真空排気し、その後アルゴンガスで置換し非酸化性雰囲気とし、90分間粉砕しつつ混合した。得られた混合粉は、20μm以上の粒子は観測されず、平均粒径4μmであった。また、混合粉の酸素含有量は540ppmであった。

【0011】得られた混合粉を内径400φのHIP缶内に充填し、5×10⁻⁵トラス5 Torrに真空排気しながら、700℃×24時間加熱し、脱水素処理を行った。脱水素後HIP

4

缶を封止し、1250℃×2時間、1000atmの条件でHIP処理を行った。得られた焼結体の600倍の組織写真を図2に示す。図2において白色粒子はW粒子であり、W粒子間に存在する灰色部はTi粒子である。この焼結体を真空中10マイナス4 Torrで1600℃×24時間の条件で加熱処理を行いターゲット材を得た。得られたターゲット材の酸素含有量はほぼ810ppmであり、平均結晶粒径は22μmであった。

【0012】得られたターゲット材の600倍の組織写真を図1に示す。図中、黒色部はTi相であり、灰色部はTi-W合金相である。図1に示すように、W相の確認されないターゲット材を得ることができた。このターゲット材をφ300に加工し、ターゲットとした。このターゲットを用い、6インチウエハーにスパッタリングした。スパッタ膜中のパーティクル数を検査したところ、0.5μm以上のパーティクルで11個、0.3μm以上のパーティクルでも29個と従来の0.3μm以上の平均パーティクル数である約150個に対して非常に少ないことが確認された。

【0013】(比較例1)実施例1と同一の条件でHIP処理し、図2で示す組織と同様の焼結体を得た。この焼結体を実施例1で行った合金化のための加熱処理を行わず、そのままφ300に加工し、ターゲットとした。このターゲットを用い、実施例1と同一の条件で6インチウエハーにスパッタリングした。スパッタ膜中のパーティクル数を検査したところ、0.5μm以上のパーティクルで32個、0.3μm以上で143個と実施例1と比較して非常に多いものとなり、好ましくないものであった。

【0014】(実施例2)高純度Ti粉末(純度99.99%以上、平均粒径10μm)と、高純度W粉末(純度99.999%以上、平均粒径5μm)とを10wt%になるように配合し、W内張りのV型ブレンダに入れ、その後アルゴンガスで置換し非酸化性雰囲気とし、30分間混合した。得られた混合粉は、20μm以上の粒子は観測されず、平均粒径7μmであった。また、混合粉の酸素含有量は1230ppmであった。

【0015】得られた混合粉を内径400φのHIP缶内に充填後、封止し、1250℃×2時間、1000atmの条件でHIP処理を行った。この焼結体を真空中10マイナス4 Torrで1400℃から1800℃で10時間の条件で加熱処理を行いターゲット材を得た。得られたターゲットのTi相、W相、Ti-W相の面積率、平均結晶粒径、酸素含有量および実施例1と同一の条件で6インチウエハーにスパッタリングして観察されたスパッタ膜中の0.5μm以上のパーティクル数を表1に示す。

【0016】表1より、加熱温度が1500℃から1700℃では0.5μm以上のパーティクル数も50個以下であり良好な薄膜が得られた。一方、加熱処理温度が1500℃未満では、Ti相が多く残存し、W相も残存しているため、パーティクル数も多くなったことがわかる。また加熱処理温度が1700℃を越えると、著しい結晶粒の粗大化が起こるとともに、パーティクル数が増大し、あまり好ましくない

いことがわかった。実施例2は水素化したTiを使用して
いないため、実施例1よりも酸素含有量は高くなるが、
この程度では、ターゲットの割れなどの発生はないもの
であった。また実施例2は水素化したTiを使用しない*

*め、時間のかかる脱水素処理を行う必要がないという利
点がある。

【0017】

【表1】

加熱 処理 温度 (℃)	相の面積率(%)			平均 結晶 粒径 (μm)	酸素 含有 量 (ppm)	パーティクル 数 (個) ($0.5\mu\text{m}$ 以上)	備 考
	Ti	Ti-W 合金	W				
1400	16.4	76.3	7.3	6	1240	82	比較例
1500	13.5	86.5	0	12	1242	39	本発明例
1600	8.3	91.7	0	18	1239	41	
1700	6.1	93.9	0	25	1251	43	
1800	4.8	95.2	0	39	1249	61	

【0018】

【発明の効果】本発明のパーティクルの発生しにくいTi
-Wターゲット材により、極めて品質の高いスパッタリン
グを実施できるため、半導体デバイスの品質向上に極め
て有効である。また、本発明のターゲット材を水素化し
たTi粉末を使用して製造すれば酸素含有量も少ないもの
となるので、ターゲットの割れや生成薄膜の酸化による

電気的特性の劣化を防止でき、薄膜の品質のパラツキを
抑えるという効果も有するものである。

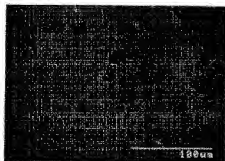
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるターゲット材の金属ミ
クロ組織写真を示した図である。

【図2】比較例のターゲット材の金属ミクロ組織写真
を示した図である。

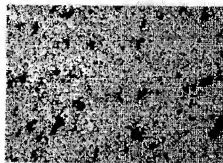
【図1】

顕微鏡写真



【図2】

顕微鏡写真



写真

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 2 2 C 27/04

C 2 3 C 10/28

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7516-4K

F I

技術表示箇所